

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-106948

(43)Date of publication of application : 07.05.1991

(51)Int.Cl.

C08J 9/28

C09D 5/02

(21)Application number : 01-240830

(71)Applicant : HOECHST GOSEI KK

(22)Date of filing : 19.09.1989

(72)Inventor : HIRANO TAKAYASU
IKEBAYASHI NOBUHIKO
NISHIBASHI YOICHIRO

(54) COMPOSITION FOR FORMING POROUS FILM, POROUS FILM, AND FORMATION OF POROUS FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a composition which can form a porous film merely by coating a substrate with it and drying the substrate) by mixing a film-forming aqueous emulsion comprising particles of a silane group-containing synthetic resin and water with a specified amount of colloidal silica.

CONSTITUTION: 99.5-85 pts.wt. α,β -ethylenically unsaturated monomer is emulsion-polymerized with 0.5-15 pts.wt. acrylsilane or vinylsilane in the presence of an emulsifier and a polymerization catalyst in water to obtain a film-forming aqueous emulsion (A) comprising silane group-containing resin particles of a particle diameter of 0.03-10 μ m and water. Component A is mixed with a colloidal silica sol (B) which is a colloidally water-dispersed ultramicroparticulate silica sol or an ultramicroparticulate powdery silica and used in an amount of 0.5-30 times the amount necessary to coat the synthetic resin particles in component A and having a particle diameter at most 1/3 of the particle diameter of the synthetic resin particle.

⑫ 公開特許公報(A) 平3-106948

⑤Int.Cl.

C 08 J 9/28
C 09 D 5/02

識別記号

1 0 2
P P T

庁内整理番号

8415-4F
7038-4J

④公開 平成3年(1991)5月7日

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全12頁)

⑭発明の名称 多孔質皮膜形成用組成物と多孔質皮膜と多孔質皮膜形成方法

⑯特 願 平1-240830

⑰出 願 平1(1989)9月19日

⑱発 明 者 平 野 隆 康 静岡県小笠郡大東町千浜3330番地 ヘキスト合成株式会社
静岡研究所内⑱発 明 者 池 林 信 彦 静岡県小笠郡大東町千浜3330番地 ヘキスト合成株式会社
静岡研究所内⑱発 明 者 西 橋 洋 一 郎 静岡県小笠郡大東町千浜3330番地 ヘキスト合成株式会社
静岡研究所内

⑲出 願 人 ヘキスト合成株式会社 東京都港区赤坂4丁目10番33号

⑳代 理 人 弁理士 渡辺 秀夫

明 細 書

1. 発明の名称

多孔質皮膜形成用組成物と多孔質皮膜と多孔質皮膜形成方法

2. 特許請求の範囲

1. シラン基を含有する粒径0.03~10 μ mの合成樹脂粒子と水で構成された皮膜形成水性エマルジョンと、粒径が合成樹脂粒子の粒径の1/3以下であるコロイダルシリカとからなり、該コロイダルシリカの配合量は合成樹脂粒子を被覆する量の0.5~30倍である、多孔質皮膜形成用組成物。

2. 皮膜形成水性エマルジョンが、 α 、 β -エチレン性不飽和単量体と、アクリルシランまたはビニルシランとを乳化重合して得たエマルジョンである、請求項1に記載された多孔質皮膜形成用組成物。

3. アクリルシランまたはビニルシランがメトキシ基及び/またはアセトキシ基を有するシラン化合物である、請求項2に記載された多孔質皮膜形成用組成物。

4. 皮膜形成水性エマルジョンが、 α 、 β -エチレン性不飽和単量体と官能基を有する α 、 β -エチレン性不飽和単量体とを乳化重合して得たエマルジョンに前記官能基と反応性するを有するシラン化合物を反応させて乳化している合成樹脂中にシラン基を導入したエマルジョンである、請求項1に記載された多孔質皮膜形成用組成物。

5. 皮膜形成水性エマルジョンが、重合性乳化剤を用いて乳化重合して得たエマルジョンである、請求項1ないし4のいずれか1項に記載された多孔質皮膜形成用組成物。

6. 請求項1ないし5項のいずれか1項に記載された多孔質皮膜形成用組成物を基体に塗付し、乾燥して造膜した、表面をコロイダルシリカで形成した空孔を皮膜中に配置したコロイダルシリカにより被覆された合成樹脂粒子からなる多孔質皮膜。

7. 皮膜中に配置した表面をコロイダルシリカで形成した空孔が連通孔である、請求項6に記載された多孔質皮膜。

8. 皮膜中に配置した表面をコロイダルシリカで形成した空孔が独立孔と連通孔とからなる、請求項6または7に記載された多孔質皮膜。

9. 請求項1に記載された多孔質皮膜形成用組成物を、被保護基体表面に塗付し、最低造膜温度以上の温度で乾燥することを特徴とする、表面をコロイダルシリカで形成した空孔を有する多孔質皮膜の形成方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、基体に塗付乾燥することによって、透湿性や吸収性に優れた多孔質皮膜を形成する多孔質皮膜形成用組成物と多孔質皮膜と多孔質皮膜形成方法に関するものである。

〔従来の技術〕

合成樹脂は、溶剤溶液、水溶液あるいは水性乳化液すなわち水性エマルジョンとして、基体に塗布して乾燥すると均一な連続した皮膜を形成することができるので、塗料用バインダー、接着剤、紙加工用バインダー、繊維処理剤などの広範な用

途において使用されている。

このようにしてえられる皮膜は、均一な連続した皮膜で気密性の高いものであった。

近年、これらの用途も多様化し、単に気密性の高い皮膜だけでなく逆に、透湿性や吸収性の高い皮膜も求められるようになった。たとえば、塗料においては湿気を止めるのではなく、湿度を通過しうる塗膜が要求されている。それは、塗膜に対して美感だけではなく、結露防止や調湿効果などのより高い性能が求められているからである。

また、紙や繊維あるいは多孔質フィルムなどの多孔質基材を接着したり、被覆したりする場合、多孔質基材の特性を殺さないために、多孔質の接着層や、多孔質の被覆層を形成する必要があった。

透湿性や吸収性の高い皮膜を形成するための合成樹脂バインダーが数多く検討され、提案されているが、いまだ充分な合成樹脂バインダーは得られていなかった。微細な空孔を皮膜中に形成できれば、透湿性や吸収性の非常に高い皮膜が得られるはずであり、多孔質皮膜を検討した。

従来、多孔質皮膜の形成方法としては、例えば特開昭61-79620号公報に開示されているごとく、たとえばポリノエチレンのごときポリオレフィンに炭酸カルシウムのごときアルカリ土類金属酸化物を一種以上含む無機充填剤を30重量%以上含有させてシート状となし、このシートを少なくとも一軸方向に延伸することによって多孔質皮膜が作られている。

また、特公昭61-17852号公報に開示されているごとく、水溶性又は親水性ポリマーの存在下で、疎水性ポリマーを与えるビニルモノマーを乳化重合し、その水性乳化液を用いて膜状物を形成したのち、疎水性成分を溶剤抽出して多孔質皮膜が作られている。

しかしながら、これらの多孔質皮膜はいずれも皮膜を形成した後に、延伸又は抽出などのごとき二次加工が必要であるため、多孔質の被覆層や、多孔質の接着層などのごとき、塗布乾燥するだけの用途には使用することができなかった。

〔発明が解決しようとする課題〕

基材に塗布し、乾燥するだけで、皮膜の特性を損なうことなく、多孔質の皮膜を形成する多孔質皮膜形成用組成物と多孔質皮膜と多孔質皮膜形成方法を提供することである。

〔課題を解決するための手段〕

すなわち、本発明者らは、皮膜の形成過程で定量的に空孔を生じる水性組成物について研究をし、特に、合成樹脂エマルジョンとコロイダルシリカとをブレンドした組成物から得られた皮膜が透水性が大きなことに着目して、鋭意研究を重ねた結果本発明を完成した。

本発明は、

1. シラン基を含有する粒径 $0.03\sim 10\mu\text{m}$ の合成樹脂粒子と水で構成された被膜形成水性エマルジョンと、粒径が合成樹脂粒子の粒径の $1/3$ 以下であるコロイダルシリカとからなり、該コロイダルシリカの配合量は合成樹脂粒子を被覆する量の $0.5\sim 30$ 倍である、多孔質皮膜形成用組成物、

2. 被膜形成水性エマルジョンが、 α 、 β -エチレン性不飽和単量体と、アクリルシランまたは

ビニルシランとを乳化重合して得たエマルジョンである、請求項 1 に記載された多孔質皮膜形成用組成物。

3. アクリルシランまたはビニルシランがメトキシ基及び／またはアセトキシ基を有するシラン化合物である、請求項 2 に記載された多孔質皮膜形成用組成物。

4. 皮膜形成水性エマルジョンが、 α 、 β -エチレン性不飽和単量体と官能基を有する α 、 β -エチレン性不飽和単量体とを乳化重合して得たエマルジョンに前記官能基と反応性するを有するシラン化合物を反応させて乳化している合成樹脂中にシラン基を導入したエマルジョンである、請求項 1 に記載された多孔質皮膜形成用組成物。

5. 皮膜形成水性エマルジョンが、重合性乳化剤を用いて乳化重合して得たエマルジョンである、請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載された多孔質皮膜形成用組成物。

6. 請求項 1 ないし 5 項のいずれか 1 項に記載された多孔質皮膜形成用組成物を基体に塗付し、

1. シラン基を含有する合成樹脂粒子と水とで構成された皮膜形成水性エマルジョンとコロイダルシリカとよりなること。

2. コロイダルシリカの粒径が合成樹脂粒径の $1/3$ 以下であること。

3. コロイダルシリカの配合量が合成樹脂を被覆する量の $0.5 \sim 3.0$ 倍好ましくは $1 \sim 2.0$ 倍であること。

また、本発明の多孔質皮膜の空孔の特徴として、

1. 使用した合成樹脂粒子の粒径が大きいと空孔も大きく、粒径が小さいと空孔も小さくなる。

2. 空孔はコロイダルシリカの粒子によって包囲されている。

ことがあげられる。

以上のことから本発明者等はつぎのように考えている。

合成樹脂粒子はシラン基を有するため、その表面がコロイダルシリカで被覆され、コロイダルシリカによって被覆された合成樹脂粒子が乾燥して

乾燥して造膜した、表面をコロイダルシリカで形成した空孔を皮膜中に配置したコロイダルシリカにより被覆された合成樹脂粒子からなる多孔質皮膜。

7. 皮膜中に配置した表面をコロイダルシリカで形成した空孔が連通孔である、請求項 6 に記載された多孔質皮膜。

8. 皮膜中に配置した表面をコロイダルシリカで形成した空孔が独立孔と連通孔とからなる、請求項 6 または 7 に記載された多孔質皮膜。

9. 請求項 1 に記載された多孔質皮膜形成用組成物を、被保護基体表面に塗付し、最低造膜温度以上の温度で乾燥することの特徴とする、表面をコロイダルシリカで形成した空孔を有する多孔質皮膜の形成方法である。

本発明の多孔質皮膜形成用組成物を基体に塗布し乾燥するだけで、どのような過程によって多孔質皮膜が形成されているのかは未だ理論的説明は必ずしも充分ではないが、本発明の多孔質皮膜形成用組成物の特徴として

いく過程で、融着し皮膜を形成するが、合成樹脂粒子表面のコロイダルシリカによって部分的に融着が阻害され、コロイダルシリカで包囲された空孔が生じ、多孔質皮膜が形成されていく。

さらに、形成された皮膜表面の空孔を通して内部に残存した水分が皮膜外へ放出されていく過程で内部にも空孔が生じ連通孔が形成されていく。

本発明によって得られた多孔質皮膜の電子顕微鏡写真を添付する。

電子顕微鏡写真より明らかな通り、本発明によって得られる多孔質皮膜は本発明の水性組成物を基体に塗布し乾燥することによって生じるものであり、フィラー入りフィルムを延伸したり、皮膜中に存在する可溶性樹脂粒子などを溶出したりすることにより、つまり、皮膜を後処理することにより生じる多孔質皮膜とは全く異なるものである。

本発明の多孔質皮膜の空孔は合成樹脂粒子径によってコントロールされ合成樹脂粒子の粒径は $0.03 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ で大きければ大きな空孔が得られ、小さければ小さな空孔がえられる。均一な空

孔を得るためには合成樹脂粒子はほぼ均一な粒径である事が好ましく、極端に粒径の異なる2種以上の場合、空孔の大きさも不均一となる。

合成樹脂粒子はシラン基を含有することが必要であり、シラン基によって合成樹脂粒子とコロイダルシリカ粒子との十分な結合がえられるが、シラン基を含有しない合成樹脂粒子ではこの様な効果が得られないため好ましくない。

コロイダルシリカの粒径は、合成樹脂粒子の1/3以下である必要があり、1/3をこえる粒径のコロイダルシリカを用いても多孔質皮膜を得ることができない。またコロイダルシリカの配合量は合成樹脂粒子を被覆する量の0.5～30倍であり、好ましくは1～20倍である。

合成樹脂粒子を被覆するコロイダルシリカの量は合成樹脂粒子の粒径とコロイダルシリカの粒径によってきまり、使用したコロイダルシリカの量が、合成樹脂粒子を被覆する量の何倍であるかを示す倍数は、次の式によって求められる。

$$N = W(s/p) / W(s)$$

N ; 合成樹脂粒子を被覆する量の倍数

$W(s/p)$; 樹脂1重量部に対するコロイダルシリカの使用量

$W(s)$; 樹脂1重量部を被覆するのに必要なコロイダルシリカの量

$$W(s) = W_{sl} / W_p$$

W_{sl} ; 樹脂粒子1個を被覆するコロイダルシリカの重量

W_p ; 樹脂粒子1個の重量

$$W_{sl} = 1/8 \cdot \pi^2 \cdot D_p^2 \cdot D_{sl} \cdot \rho_{sl}$$

$$W_p = 1/8 \cdot \pi \cdot D_p^3 \cdot \rho_p$$

π ; 円周率

D_p ; 合成樹脂粒子の粒径

D_{sl} ; コロイダルシリカ粒子の粒径

ρ_{sl} ; コロイダルシリカの比重

ρ_p ; 合成樹脂の比重

合成樹脂粒子を被覆する量の倍数が0.5未満でも、30を超えても、空孔が得られないか、均一に空孔を得ることができない。

本発明に用いるシラン基を含有する合成樹脂粒

子と水で構成された皮膜形成水性エマルジョンは、特に限定されないが、 α 、 β -エチレン性不飽和単量体を乳化重合してえた水性エマルジョンであることが、粒径の点から好ましい。シラン基を導入する方法としては α 、 β -エチレン性不飽和単量体とアクリルシランまたはビニルシランとを乳化重合するか、 α 、 β -エチレン性不飽和単量体と官能基を有する α 、 β -エチレン性不飽和単量体とを乳化重合して得たエマルジョンに前記官能基と反応性を有するシラン化合物を反応させる方法が好ましい。

本発明で用いる α 、 β -エチレン性不飽和単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリルなどのアクリル酸エステル類；メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸ブチル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸2-エチルヘキシル、メタアクリル酸ラウリルなどのメタアクリル酸エステル類；アクリロニトリル、メタアクリロニトリル；スチ

レン、メチルスチレン、クロルスチレン；などが適当である。そして、これらのうち、ガラス転移温度の高い単量体と低い単量体を組み合わせるのが特に良い。

ことに、メタアクリル酸エステル系単量体が主として用いられる。また、スチレン-アクリル系単量体でスチレンがリッチなものも好適に用いられる。

前記の単量体と共重合させる単量体としては、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジエチルなどの、アクリル酸エステル類、メタアクリル酸エステル類以外の不飽和カルボン酸エステル類あるいは不飽和多価カルボン酸エステル類；酢酸ビニル、2プロピオン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、および、ビバリン酸ビニルやベオバ（シェール化学社の登録商標）などの α -位で分岐した飽和カルボン酸のビニルエステルなどのビニルエステル類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、；エチレンなどの1種または2種以上である。

また、前記の α 、 β エチレン性不飽和単量体には、20重量%以下において、官能基を有する α 、 β エチレン性不飽和単量体を併用することもできる。

官能基を有する α 、 β エチレン性不飽和単量体としては、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイン酸モノエステル、フマル酸モノエステルなどの不飽和カルボン酸または不飽和多価カルボン酸誘導体類；アクリルアミド、メタアクリルアミドなどの不飽和カルボン酸アミド類；N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタアクリルアミドなどのN-メチロール不飽和カルボン酸アミド類；グリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレートなどの不飽和グリシジル化合物類；ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシアロギルメタアクリレート、ヒドロキシビニルエーテルなどのアルキロール化不飽和化合物類；フタル酸ジアリル、ジビニルベンゼンまたはジアリル化合物類などの1種または2種以上であ

ランを用いた皮膜形成水性エマルジョンを製造するには、前述の α 、 β -エチレン性不飽和単量体とアクリルシランまたはビニルシランを乳化剤の存在下で、重合触媒を用いて乳化重合することによってえられる。

重合方法としては、単量体の仕込み方式が回分方式でも、連続送入方式でもよい。また、一部を先に重合したのち、残部を連続的に送入する方式でもよい。

連続的に送入する単量体は、そのままでよいが、水と乳化剤を用いて単量体乳化液として送入する方式はきわめて好適である。また、高温重合でも、レドックス重合でもよい。

特に多孔質皮膜に耐水性が求められる場合は、乳化剤として重合性乳化剤を用いることが好ましく、重合性乳化剤としては

(1) アルキルアリルスルホンサクシネートのアルカリ塩



(式中、 R^1 は炭素数8~20個のアルキル基)

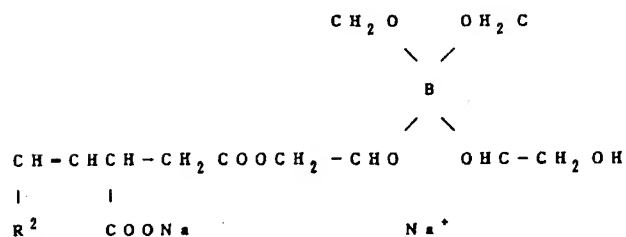
る。

本発明で用いるアクリルシランまたはビニルシランとしては加水分野型のものが好適であり、たとえばビニルトリメトオキシシラン、ビニルトリエトオキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトオキシ)シラン、ビニルトリアセトオキシシラン、 γ -メタクリロオキシプロピルトリメトオキシシラン、ビニルトリクロロシラン、 γ -メタクリロオキシプロピルトリス(メトオキシエトオキシ)シラン、などであるが、非重合性の点から γ -メタクリロオキシプロピルトリメトオキシシランやビニルトリメトオキシシランが最も好ましい。

単量体の使用割合は、 α 、 β エチレン性不飽和単量体99.5~85重量部たいして、アクリルシランまたはビニルシラン0.5~1.5重量部が適当である。好ましくは α 、 β エチレン性不飽和単量体98.0~90重量部たいして、アクリルシランまたはビニルシラン2.0~10重量部である。

本発明においてアクリルシランまたはビニルシ

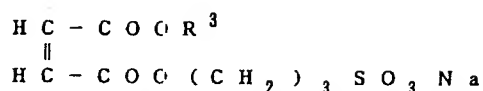
(2) ソジウム(グリセリンn-アルケニルサクシノイルグリセリン)ポラート



(式中、 R^2 は炭素数12~20個のアルキル基)

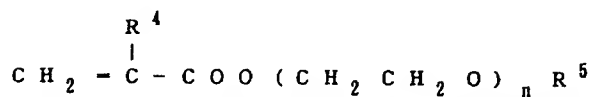
(以下余白)

(3) スルホプロピルマレイン酸モノアルキルエステルのアルカリ塩



(式中、 R^3 は炭素数8~20個のアルキル基)

(4) アクリル酸またはメタアクリル酸のポリオキシエチレンアルキルエステル



(式中、 R^4 はH又はCH、 R^5 は炭素数8~20個のアルキル基、 n は1~20の整数)

などである。

重合性乳化剤の使用量は、全単量体100重量部に対して0.5~10重量部が適当であり、好ましくは1~5重量部である。

乳化重合して得たエマルジョンにシラン化合物を反応させてシラン基を導入した皮膜形成水性エマルジョンは、 α 、 β -エチレン性不飽和単量体と、アクリルシランまたはビニルシランとを乳化重合する方法においてアクリルシランまたはビニ

ルシランの代わりに官能基を有する α 、 β -エチレン性不飽和単量体を用いて乳化重合して得られたエマルジョンにシラン化合物を配合し反応することによって製造される。

シラン化合物としてはアミノシランおよびまたはエポキシシランが用いられる。

アミノシランとしては

N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシランが好適である。

アミノシランはグリシジル基またはカルボキシル基を導入した共重合体水性エマルジョンに対してとくに有効である。

エポキシシランとしては

3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル

トリメトキシシランが好適である。

エポキシシランはアミノ基またはカルボキシル基を導入した共重合体水性エマルジョンに対してとくに有効である。

本発明においてシラン基を含有する合成樹脂粒子としては、合成樹脂中にシラン基が均一に存在するよりも、共重合体粒子の表面近く(外部)により多く存在する方が、コロイダルシリカに対する反応性がより大きくなるために好ましい。そのため α 、 β -エチレン性不飽和単量体と官能基を有する α 、 β -エチレン性不飽和単量体とを乳化重合して得たエマルジョンに前記官能基と反応性を有するシラン化合物を反応させて乳化している合成樹脂中にシラン基を導入したエマルジョンが特に好ましい。

本発明において使用されるコロイダルシリカとしては、コロイド状に水に分散させた超微粒子シリカゾル、又は超微粒子粉末シリカで、いずれも一次粒子の粒子径は本発明において使用するシラン基を含有する合成樹脂粒子の粒径の1/3以下で

なければならないが特に好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以下である。

本発明の多孔質皮膜形成用水性組成物は、基材に塗布乾燥することによって透湿性や吸収性のすぐれた多孔質皮膜を形成することができ、基材は特に限定されない。

塗布後の乾燥は、自然乾燥でも、人工的に加熱乾燥してもよい。乾燥温度は、共重合体の最低造膜温度以上であることが好ましい。

皮膜の厚さは、多孔質皮膜の使用目的によって異なり、特に限定されない。多孔質皮膜による塗料塗膜とする場合は比較的厚い皮膜が必要で、たとえば $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ 程度であり、多孔質皮膜による合成樹脂フィルムの印刷インク受理層などは比較的薄い皮膜で充分で $1\sim 5\mu\text{m}$ 程度である。

又、本発明の多孔質皮膜形成用組成物には、通気性を損なわない量であれば、着色剤、増粘剤、防腐剤、防蝕剤、蛍光剤、芳香剤、消臭材などを適宜配合することができる。

[実施例]

次に実施例と比較例をあげて本発明を説明する。

実施例 1

アクリル酸ブチル 70 重量部、メタクリル酸メチル 30 重量部からなる混合単量体を、アルキルフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム 2 重量部を水 107 重量部に溶解した水溶液中に、滴下乳化重合し、混合単量体の残りが 5 分の 1 となった時点より、 γ -メタクロロオキシプロピルトリメトキシシラン 5 重量部も滴下して乳化重合して、シラン基を含有する合成樹脂粒子と水で構成された皮膜形成水性エマルジョンを得た。

皮膜形成水性エマルジョンは、固形分濃度 50 重量%で、樹脂粒径は $0.6 \mu\text{m}$ であった。

皮膜形成水性エマルジョンの 76 重量部（固形分）に固形分濃度 40 重量%、粒子径 $0.05 \mu\text{m}$ のコロイダルシリカ水性液 24 重量部（固形分）を加えて均一に攪拌し、多孔質皮膜形成用組成物を得た。

多孔質皮膜形成用組成物の粒径比は 1/12 で、合成樹脂粒子の粒径が $0.6 \mu\text{m}$ で、コロイダルシリ

カのコロイダルシリカ水性液 13 重量部（固形分）を加えて均一に攪拌し、多孔質皮膜形成用組成物を得た。

多孔質皮膜形成用組成物の粒径比は 1/26 で、合成樹脂粒子の粒径が $0.6 \mu\text{m}$ で、コロイダルシリカの配合量は合成樹脂粒子を被覆する量の 1 倍であった。

実施例 2 でえられた多孔質皮膜の電子顕微鏡写真を第 2 図に示す。本発明によると、このように直径 $0.03 \mu\text{m}$ のきわめて均一な空孔がえられる。

実施例 3

スチレン 50 重量部、アクリル酸 2-エチルヘキシル 50 重量部からなる混合単量体を、アルキルアリルスルホサクシネートのナトリウム塩 1 重量部を水 103 重量部に溶解した水溶液中に、滴下乳化重合し、混合単量体の残りが 5 分の 1 となった時点より、ビニルトリメトキシシラン 2 重量部も滴下して乳化重合して、シラン基を含有する合成樹脂粒子と水で構成された皮膜形成水性エマ

カの配合量は合成樹脂粒子を被覆する量の 1 倍であった。

実施例 1 でえられた多孔質皮膜の電子顕微鏡写真を第 1 図に示す。本発明によると、このようにきわめて均一な空孔がえられる。

実施例 2

アクリル酸ブチル 70 重量部、メタクリル酸メチル 30 重量部、アクリル酸 1 重量部からなる混合単量体を、アルキルアリルスルホサクシネートのナトリウム塩 3 重量部を水 109 重量部に溶解した水溶液中に、滴下乳化重合し、混合単量体の残りが 5 分の 1 となった時点より、 γ -メタクロロオキシプロピルトリメトキシシラン 5 重量部も滴下して乳化重合して、シラン基を含有する合成樹脂粒子と水で構成された皮膜形成水性エマルジョンを得た。

皮膜形成水性エマルジョンは、固形分濃度 50 重量%で、樹脂粒径は $0.08 \mu\text{m}$ であった。

皮膜形成水性エマルジョンの 87 重量部（固形分）に固形分濃度 40 重量%、粒子径 $0.003 \mu\text{m}$

ルジョンを得た。

皮膜形成水性エマルジョンは、固形分濃度 50 重量%で、樹脂粒径は $1.0 \mu\text{m}$ であった。

皮膜形成水性エマルジョンの 50 重量部（固形分）に固形分濃度 40 重量%、粒子径 $0.025 \mu\text{m}$ のコロイダルシリカ水性液 50 重量部（固形分）を加えて均一に攪拌し、多孔質皮膜形成用組成物を得た。

多孔質皮膜形成用組成物の粒径比は 1/40 で、合成樹脂粒子の粒径が $0.6 \mu\text{m}$ で、コロイダルシリカの配合量は合成樹脂粒子を被覆する量の 10 倍であった。

実施例 3 でえられた多孔質皮膜の電子顕微鏡写真を第 3 図に示す。本発明によると、このように直径 $0.3 \mu\text{m}$ のきわめて均一な大きな空孔がえられる。

実施例 4

アクリル酸エチル 80 重量部、メタクリル酸メチル 20 重量部、ジメチルアミノエチルメタクリレート 3 重量部からなる混合単量体を、アルキル

フェニルエーテルスルホン酸ナトリウム 1 重量部を水 107 重量部に溶解した水溶液中に、滴下乳化重合し、水性分散液を得て、さらに 2-(3,4-エポキシシクロヘキサン)エチルトリメトキシシラン 3 重量部を添加混合して、シラン基を含有する合成樹脂粒子と水で構成された皮膜形成水性エマルジョンを得た。

皮膜形成水性エマルジョンは、固形分濃度 50 重量%で、樹脂粒径は $1.0 \mu\text{m}$ であった。

皮膜形成水性エマルジョンの 76 重量部 (固形分) に固形分濃度 40 重量%、粒子径 $0.08 \mu\text{m}$ のコロイダルシリカ水性液 24 重量部 (固形分) を加えて均一に攪拌し、多孔質皮膜形成用組成物を得た。

多孔質皮膜形成用組成物の粒径比は 1/13 で、合成樹脂粒子の粒径が $0.6 \mu\text{m}$ で、コロイダルシリカの配合量は合成樹脂粒子を被覆する量の 1 倍であった。

実施例 5

アクリル酸エチル 80 重量部、メタクリル酸メ

チル 20 重量部、グリシジルメタクリレート 2 重量部からなる混合単量体を、アルキルアリルスルホサクシネートのナトリウム塩 3 重量部を水 108 重量部に溶解した水溶液中に、滴下乳化重合し、水性分散液を得て、さらに N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン 3 重量部を添加混合して、シラン基を含有する合成樹脂粒子と水で構成された皮膜形成水性エマルジョンを得た。

皮膜形成水性エマルジョンは、固形分濃度 50 重量%で、樹脂粒径は $0.08 \mu\text{m}$ であった。

皮膜形成水性エマルジョンの 40 重量部 (固形分) に固形分濃度 40 重量%、粒子径 $0.003 \mu\text{m}$ のコロイダルシリカ水性液 60 重量部 (固形分) を加えて均一に攪拌し、多孔質皮膜形成用組成物を得た。

多孔質皮膜形成用組成物の粒径比は 1/26 で、合成樹脂粒子の粒径が $0.6 \mu\text{m}$ で、コロイダルシリカの配合量は合成樹脂粒子を被覆する量の 10 倍であった。

倍であった。

比較例 1

実施例 1 でえたシラン基を含有する合成樹脂粒子と水で構成された皮膜形成水性エマルジョン (コロイダルシリカ水溶液を含有しない)。

比較例 2

実施例 1 で用いたコロイダルシリカ水溶液。

比較例 3

実施例 2 で得たシラン基を含有する合成樹脂粒子と水で構成された皮膜形成水性エマルジョン 30 重量部 (固形分) に、実施例 1 で用いたコロイダルシリカ水溶液 70 重量部 (固形分) を加えて均一に攪拌した組成物。

コロイダルシリカの粒径が、合成樹脂粒子の粒径の 1/1.6 であり、1/3 を超える場合である。

比較例 3 でえられた皮膜の電子顕微鏡写真を第 4 図に示す。比較例から明らかなように本発明の構成要件を欠くと、このように空孔を有さない皮膜しか形成しないことが理解される。

比較例 4

実施例 6

スチレン 50 重量部、アクリル酸 2-エチルヘキシル 50 重量部、アクリル酸 2 重量部からなる混合単量体を、アルキルアリルスルホサクシネートのナトリウム塩 2 重量部を水 109 重量部に溶解した水溶液中に、滴下乳化重合し、水性分散液を得て、さらに 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 5 重量部を添加混合して、シラン基を含有する合成樹脂粒子と水で構成された皮膜形成水性エマルジョンを得た。

皮膜形成水性エマルジョンは、固形分濃度 50 重量%で、樹脂粒径は $0.6 \mu\text{m}$ であった。

皮膜形成水性エマルジョンの 71 重量部 (固形分) に固形分濃度 40 重量%、粒子径 $0.003 \mu\text{m}$ のコロイダルシリカ水性液 29 重量部 (固形分) を加えて均一に攪拌し、多孔質皮膜形成用組成物を得た。

多孔質皮膜形成用組成物の粒径比は 1/200 で、合成樹脂粒子の粒径が $0.6 \mu\text{m}$ で、コロイダルシリカの配合量は合成樹脂粒子を被覆する量の 20

実施例6でえた皮膜形成水性エマルジョン99.8重量部(固形分)に、実施例2で用いたコロイダルシリカ水溶液0.2重量部(固形分)を加えて均一に攪拌した組成物。

コロイダルシリカ粒子が合成樹脂粒子を理論的に被覆する量の1/10の場合である。

(試験方法)

空孔の有無：実施例および比較例でえた水性組成物を、厚さ100 μ mのポリエチレンフィルム上に、No20のパーコーターにて塗工し、50℃で5分間乾燥させて試験用皮膜を作成する。

なお、この皮膜は室温で24時間乾燥させたものと全く同じ性能を示した。

えられた試験用皮膜を走査型電子顕微鏡(日本電子製JSM25S-Ⅲ)にて観察した。

○：約0.05~0.2 μ mの空孔が連通しているもの。

×：全く空孔がないもの。

皮膜の耐水性：前記でえた試験用皮膜を室温水中に24時間浸漬し、フクレ、白化、剥離の有無を

調べた。

○：異常なし。

△：白化する。

×：白化、フクレ、剥離あり。

皮膜の透水性：実施例および比較例でえた水性組成物をケント紙に20g/m²の固形分となるように塗布し、70℃で10分間乾燥し、室温で24時間放置して皮膜を形成した。

皮膜上にロートを逆に固定し、周囲をシールしてロート内に水を満し、120秒間に透過する水の量を測定し、透水量(g/m²)を求めた。

○：8g/m²以上

×：8g/m²未満

実施例及び比較例の製造諸元と皮膜性能は第1表と第2表にまとめて示す。

(以下余白)

第 1 表

			実 施 例						比 較 例			
			1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
単 量 体		メタクリル酸メチル(重量部)	30	30		20	20		30		30	
		スチレン(重量部)			50			50				50
		アクリル酸エチル(重量部)				80	80					
		アクリル酸ブチル(重量部)	70	70					70		70	
		アクリル酸2-エチルヘキシル(重量部)			50			50				50
	官能基含有	アクリル酸(重量部)	1					2			1	2
		グリジルメタクリレート(重量部)					2					
		ジメチルアミノエチルメタクリレート(重量部)				3						
	アクリルシランまたはビニルシラン	γ -メタクリロオキシプロピルトリメトキシシラン(重量部)	5	5					5		5	
		ビニルトリメトキシシラン(重量部)			2							
乳 化 剤	非重合性	アルキルフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム(重量部)	2			1			2			
	重合性	アルキルアリルスルホサクシネートのナトリウム塩(重量部)		3	1		3	2			3	2
シ ラン 化 合 物	アミノ	N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン(重量部)					3					
	エポキシ	3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(重量部)						5				5
	エポキシ	2-(3,4エポキシシクロヘキサン)エチルトリメトキシシラン(重量部)				3						

第2 表

			実 施 例						比 較 例			
			1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
合成樹脂粒子	物 性	固形分濃度 (重量%)	50	50	50	50	50	50	50		50	50
		粒径 (μm)	0.6	0.08	1.0	1.0	0.08	0.6	0.6		0.08	0.6
		使用量 (固形分; 重量部)	76	87	50	76	40	71	100	0	30	99.8
コロイダル	物 性	固形分濃度 (重量%)	40	40	40	40	40	40		40	40	40
		粒径 (μm)	0.05	0.003	0.025	0.08	0.003	0.003		0.05	0.05	0.003
		使用量 (固形分; 重量部)	24	13	50	24	60	29	0	100	70	0.2
組 成 物		粒径比 (コロイダルシリカ/樹脂粒子)	1/12	1/26	1/40	1/13	1/26	1/200	—	—	1/1.6	1/200
		樹脂粒子1重量部の完全被覆コロイダルシリカ量	0.32	0.15	0.10	0.31	0.15	0.02	—	—	2.4	0.22
		樹脂粒子1重量部に対するコロイダルシリカ量	0.32	0.15	1.00	0.31	1.50	0.40	—	—	2.33	0.002
		被覆する量の倍数	1	1	10	1	10	20	—	—	1	0.1
多孔質皮膜	空 孔	空孔の有無	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
		空孔の径 (μm)	0.1	0.03	0.3	0.3	0.03	0.1	—	—	—	—
	物 性	多孔質皮膜の耐水性	△	○	○	△	○	○	—	—	—	—
		多孔質皮膜の透水性	○	○	○	○	○	○	—	—	—	—
	電子顕微鏡写真		第1図	第2図	第3図						第4図	

(効果)

本発明の多孔質皮膜形成用組成物は、シラン基を含有する粒径 $0.03\mu\sim 10\mu$ の合成樹脂粒子と水で構成された皮膜形成水性エマルジョンと、粒径が合成樹脂粒子の $1/3$ 以下であるコロイダルシリカとからなり、該コロイダルシリカの配合量は合成樹脂粒子を被覆する量の $0.5\sim 30$ 倍であるシリカに対する接着力の強い混合物なので、基材に塗布して乾燥すると、合成樹脂粒子のシラン基によってその表面がコロイダルシリカで被覆され、コロイダルシリカによって被覆された合成樹脂粒子が乾燥していく過程で融着し皮膜を形成するが、合成樹脂粒子表面のコロイダルシリカによって部分的に融着が阻害され、コロイダルシリカで包囲された空孔が、合成樹脂粒子の粒径に準じて生じ、一部または全部が連通孔となり、きわめてすぐれた通気性を有する皮膜を形成する。しかも、空孔以外は、皮膜を形成しているので合成樹脂のもつ接着性、柔軟性、弾性、強靱性などの特性を損うことがない。

また本発明でえられる多孔質皮膜はすぐれた性能を有するので、合成樹脂フィルムや紙などの裏面に形成して、インク受理層とし、印刷インクの受理性を向上させることができる。

塗料用バインダーとすることにより通気性のすぐれた塗膜がえられる。

またそのまま塗布することにより通気性のすぐれたトップコートができる。

防曇層の形成、結露防止層の形成ができる。

肥料や薬剤にコーティングすることにより、含有されている水溶性化合物に徐放性を付与することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1でえられた多孔質皮膜の結晶構造を示す電子顕微鏡写真である。

第2図は実施例2でえられた多孔質皮膜の結晶構造を示す電子顕微鏡写真である。

第3図は実施例3でえられた多孔質皮膜の結晶構造を示す電子顕微鏡写真である。

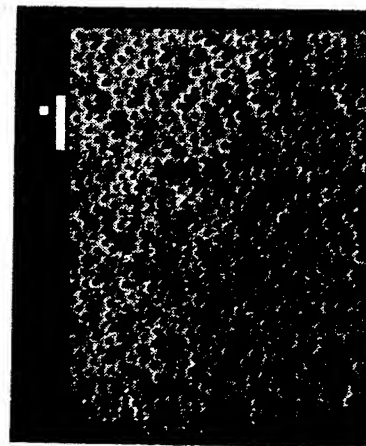
第4図は比較例3でえられた皮膜の結晶構造を

示す電子顕微鏡写真である。

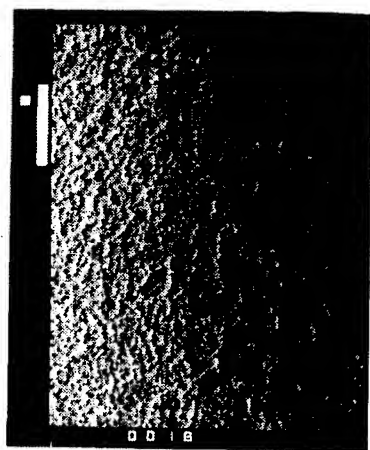
第 1 図

特許出願人 ヘキスト合成株式会社

代理人 弁理士 渡 辺 秀 夫



第 2 図



第 3 図

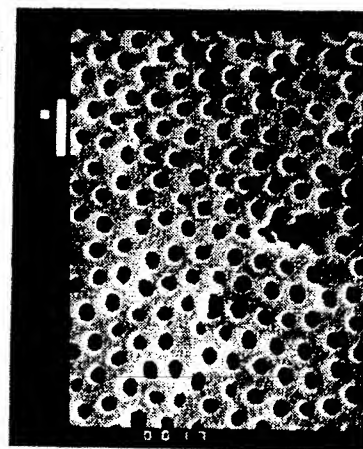


図 4 (2)

